



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :C08L 1/02, A23L 1/00, A61K 7/00, C11D  
3/00, C04B 24/00 // (C08L 1/02, 1:28)

A1

(11) Numéro de publication internationale:

WO 98/02486

(43) Date de publication internationale: 22 janvier 1998 (22.01.98)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01290

(22) Date de dépôt international: 11 juillet 1997 (11.07.97)

(30) Données relatives à la priorité:

96/09061

15 juillet 1996 (15.07.96)

FR

96/11986

27 septembre 1996 (27.09.96)

FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-  
POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-  
92408 Courbevoie Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CANTIANI, Robert  
[FR/FR]; 22, rue Rousselle, F-92800 Puteaux (FR).  
GUERIN, Gilles [FR/FR]; 17, avenue Edouard Detaille,  
F-95600 Eaubonne (FR). SENECHAL, Alain [FR/FR]; 95,  
rue de Paris, F-94220 Charenton (FR). VINCENT, Isabelle  
[FR/FR]; Appartement 32, 131, avenue Aristide Briand,  
F-27000 Evreux (FR). BENCHIMOL, Joël [FR/FR]; Rue  
de la petite Notre-Dame, F-27800 Francqueville (FR).(74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhône-Poulenc  
Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul  
Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).(81) Etats désignés: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ,  
EE, GE, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV,  
MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK,  
TR, TT, UA, US, UZ, VN, brevet ARIPO (GH, KE, LS,  
MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasiatique (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH,  
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si de telles modifications sont  
reçues.

(54) Title: ADDITIVATION OF CELLULOSE NANOFIBRILS WITH CARBOXYL CELLULOSE WITH LOW DEGREE OF SUBSTITUTION

(54) Titre: ADDITIVATION DE NANOFIBRILLES DE CELLULOSE AVEC DE LA CELLULOSE CARBOXYLÉE A BAS DEGRE DE SUBSTITUTION

(57) Abstract

The invention concerns compositions containing essentially amorphous cellulose nanofibrils, carboxyl cellulose with a degree of substitution not more than 0.95 as additive, and optionally at least one co-additive, the content in additive and optional co-additive being less than 30 wt.% relative to the weight of nanofibrils and additive and optional co-additive. The invention also concerns a method for preparing such compositions, consisting in adding to a substantially amorphous nanofibril suspension, the additive and optionally the co-additive(s), then in drying the suspension thus additivated. The resulting compositions are easily redispersable and preserve all their rheological properties.

(57) Abrégé

La présente invention a pour objet des compositions comprenant des nanofibrilles de cellulose essentiellement amorphes, de la cellulose carboxylée présentant un degré de substitution inférieur ou égal à 0,95 en tant qu'additif, et éventuellement au moins un co-additif, la teneur en additif et en co-additif éventuel étant inférieure ou égale à 30 % en poids par rapport au poids de nanofibrilles et d'additif et de co-additif éventuel. Elle a de même pour objet un procédé de préparation de telles compositions, consistant à ajouter à une suspension de nanofibrilles essentiellement amorphes, l'additif et éventuellement le ou les co-additifs, puis à sécher la suspension ainsi additivée. Les compositions ainsi obtenues sont facilement redispersables et conservent leurs propriétés rhéologiques initiales.

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Bésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

## ADDITIVATION DE NANOFIBRILLES DE CELLULOSE AVEC DE LA CELLULOSE CARBOXYLEE A BAS DEGRE DE SUBSTITUTION

5 La présente invention a pour objet des compositions comprenant des nanofibrilles de cellulose essentiellement amorphes, de la cellulose carboxylée en tant qu'additif, et éventuellement des co-additifs, ainsi que leur procédé de préparation.

Elle concerne des suspensions obtenues à partir de telles compositions.

10 Les microfibrilles et les nanofibrilles de cellulose sont des composés bien connus qui trouvent leurs utilisations comme additif modifiant la texture des milieux dans lesquels elles sont introduites. Dans le cas des milieux fluides, elles modifient leur viscosité voire leur profil rhéologique.

Cependant, il existe un problème avec les microfibrilles et les nanofibrilles de cellulose. En effet, elles sont obtenues sous la forme d'une suspension aqueuse, dont  
15 la teneur en matières sèches est relativement faible, de l'ordre de 1 à 5 % en poids environ. Le développement de ces produits sous une telle présentation n'est donc pas rentable économiquement, tant sur le plan du stockage que du transport, par exemple. On a donc pensé de manière évidente à les présenter sous une forme sèche. Malheureusement, lorsque les suspensions de microfibrilles ou de nanofibrilles de  
20 cellulose sont séchées, il se crée des liaisons hydrogène très fortes entre les fibrilles qui rendent nécessaires la mise en oeuvre de moyens très cisailants pour redisperser ces fibrilles, lorsqu'il est possible de les remettre en suspension.

On a tenté de proposer des solutions au problème de séchage des microfibrilles de cellulose. Ainsi, des additifs ont été introduits lors de la préparation de suspensions  
25 de microfibrilles, et plus particulièrement au moment de l'homogénéisation.

Par exemple, dans le brevet américain US 4 481 076, il est proposé de sécher des microfibrilles de cellulose issues de pâte de bois en présence d'additif. Les teneurs les plus favorables à une bonne redispersion après séchage, et donc à un bon niveau de viscosité de la suspension, sont de l'ordre de 50 à 100 % en poids par rapport aux  
30 microfibrilles sèches. Comme on peut le constater, les quantités d'additifs introduites sont très importantes. Par ailleurs, ces méthodes ne donnent pas entièrement satisfaction, même s'il est a priori possible de redisperser ces microfibrilles séchées. Les moyens mis en oeuvre pour la redispersion sont en effet toujours très cisailants.

Dans la demande internationale WO 95/02966, il est décrit l'additivation de  
35 cellulose microcristalline avec de la gomme xanthane ou de la carboxyméthylcellulose, avec des teneurs inférieures à 33% en poids par rapport au poids de cellulose microcristalline. Cependant, les conditions de mise en suspension de la cellulose séchée sont très fortement cisailantes, car elles sont faites dans les conditions

classiques d'agitation de formulations destinées à des applications dans le domaine de l'alimentaire. Les microfibrilles séchées ne peuvent donc pas être considérées comme facilement redispersables.

5 L'enseignement apporté par l'art antérieur sur la redispersion des microfibrilles de cellulose microcristalline, et notamment celles issues de la pâte de bois, ne peut pas être transposé aux nanofibrilles de cellulose, issues de cellules à parois primaires.

10 Tout d'abord, les microfibrilles de cellulose issues du bois, proviennent de parois secondaires. Cela signifie qu'elles ont un taux de cristallinité supérieur à 70 %. Lors de l'étape d'homogénéisation des microfibrilles issues du bois, on constate, non pas un désenchevêtrement des fibres comme c'est le cas lors de l'étape d'homogénéisation des nanofibrilles de cellulose issues de parois primaires, mais une cassure de ces fibrilles. Par conséquent, les microfibrilles de cellulose issues de parois secondaires, n'ont pas les caractéristiques des fibrilles amorphes mais, au contraire ont les caractéristiques de microfibrilles microcristallines.

15 Par ailleurs, les morphologies des microfibrilles et des nanofibrilles sont différentes. En effet, les microfibrilles microcristallines, par exemple issues de cellulose à parois secondaires, comme la pâte de bois, se présentent classiquement sous la forme d'agrégats de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres, constitués de fibrilles élémentaires, qui ne peuvent pas être désenchevêtrées, lors de  
20 l'étape d'homogénéisation. En ce qui concerne les nanofibrilles de cellulose issues de cellules à parois primaires, elles présentent un diamètre d'au plus quelques nanomètres et ont l'aspect de filaments.

Il est relativement bien établi que la difficulté de redisperser des microfibrilles ou des nanofibrilles de cellulose est liée à l'existence de nombreuses liaisons hydrogène  
25 entre les fibrilles, créées lors du séchage. Or le nombre des liaisons hydrogène par unité de poids de cellulose, est directement relié à la morphologie desdites microfibrilles ou nanofibrilles, et plus précisément, proportionnel à leur surface spécifique ; plus elle est élevée et plus le nombre de liaisons hydrogène par unité de poids de cellulose est important. Etant donné la morphologie particulière des nanofibrilles de cellulose issues  
30 de cellules à parois primaires, la surface spécifique de ces dernières est beaucoup plus élevée que celle des microfibrilles. L'homme de l'art se serait donc attendu, logiquement, à rencontrer des difficultés accrues pour redisperser des nanofibrilles de cellulose.

35 Ainsi, étant donné l'état de la technique présenté ci-dessus, il était prévisible que des quantités d'additif plus élevées que celles mises en oeuvre pour les microfibrilles seraient nécessaires pour obtenir une bonne redispersion des nanofibrilles séchées.

Or, la présente invention a montré, contre toute attente, que des quantités d'additif relativement faibles étaient suffisantes pour permettre une bonne redispersion des



nanofibrilles séchées, et cela sans qu'il soit nécessaire de mettre en oeuvre des conditions très fortement cisailantes. En outre, il a été trouvé de façon surprenante que des quantités de l'ordre de celles préconisées dans l'art antérieur, présentaient des inconvénients importants pour la conservation des propriétés rhéologiques des nanofibrilles.

Ceci provient de la différence de comportement entre les microfibrilles cristallines, par exemple les microfibrilles de cellulose issues de parois secondaires, et les nanofibrilles issues de cellules à parois primaires.

En effet, les microfibrilles microcristallines non additivées, ne sont pas dispersables en milieu aqueux ; elles décantent immédiatement après arrêt de l'agitation, même en mettant en oeuvre des moyens d'agitation très cisailants. De plus, elles ne confèrent pas de propriétés rhéologiques rhéofluidifiantes.

Par contre, les nanofibrilles issues de parois primaires présentent un caractère dispersable en milieux aqueux. Elles apportent, en outre, un profil rhéologique bien spécifique, de type rhéofluidifiant, au milieu dans lequel elle sont introduites.

Or d'une manière générale, le séchage altère non seulement la capacité à la redispersion des nanofibrilles séchées et leur viscosité mais également, leur profil rhéologique. Ainsi, de grandes quantités d'additifs du type de celles mises en oeuvre habituellement pour redisperser des microfibrilles microcristallines, comme celles issues du bois, c'est-à-dire autant d'additif que de microfibrilles, ne donnent pas de bons résultats en ce qui concerne le profil rhéologique rhéofluidifiant des nanofibrilles de cellulose issues de parois primaires : le profil devient plus newtonien, c'est-à-dire moins rhéofluidifiant.

Comme on peut le constater, les conséquences du séchage des nanofibrilles de cellulose essentiellement amorphes sur la redispersion de ces fibrilles ainsi que leurs propriétés rhéologiques (viscosité à faible et fort cisaillement, profil rhéologique) ne peut être résolu de manière satisfaisante en se basant sur les connaissances apportées par l'additivation de microfibrilles microcristallines, par exemple de microfibrilles issues de cellules à parois secondaires.

La présente invention apporte donc une solution simple et efficace à ces problèmes.

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui a pour premier objet une composition comprenant des nanofibrilles de cellulose essentiellement amorphes, de la cellulose carboxylée présentant un degré de substitution inférieur ou égal à 0,95 en tant qu'additif, et éventuellement au moins un co-additif, la teneur en additif et en co-additif éventuel étant inférieure ou égale à 30 % en poids par rapport au poids de nanofibrilles et d'additif et de co-additif éventuel.

Un autre objet de la présente invention est constitué par un procédé de préparation d'une composition, dans lequel on prépare des nanofibrilles de cellulose à partir de pulpe cellulosique en effectuant au moins une extraction puis éventuellement au moins une étape de blanchiment de la pulpe ainsi traitée, puis on sépare la pulpe  
5 résultante, et l'on met en oeuvre une étape d'homogénéisation en au moins un cycle, la caractéristique du procédé étant que l'on effectue les étapes suivantes :

- on ajoute à la suspension de nanofibrilles, éventuellement ayant subi au moins un cycle d'homogénéisation, au moins une partie de l'additif et éventuellement du ou des co-additifs,

10 - on effectue une étape de séchage de la suspension ainsi additivée.

Un troisième objet de l'invention a trait à une suspension comprenant des nanofibrilles de cellulose, obtenue en redispersant la composition selon l'invention.

La présente invention permet à la fois de proposer un procédé de séchage de nanofibrilles essentiellement amorphes en présence d'additifs, ainsi que des  
15 compositions séchées telles qu'elles soient facilement redispersables, tout en conservant les propriétés rhéologiques spécifiques des suspensions initiales, non séchées. Ainsi, les suspensions selon l'invention, obtenues après redispersion des compositions, présentent un bon niveau de viscosité à faible gradient de cisaillement, ainsi qu'un profil rhéologique de type rhéofluidifiant.

20 En outre, les moyens mis en oeuvre pour redisperser les compositions séchées selon l'invention, sont considérablement moins cisillants que ceux habituellement employés pour redisperser des microfibrilles séchées issues de bois ou d'autres parois secondaires.

25 D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

Ainsi que cela a été indiqué auparavant, la présente invention a pour objet l'additivation de nanofibrilles de cellulose essentiellement amorphes.

Par essentiellement amorphes, on entend des nanofibrilles dont le taux de cristallinité est inférieur ou égal à 50 %. Selon une variante particulière de la présente  
30 invention, le taux de cristallinité est compris entre 15 % et 50 %. De préférence, le taux de cristallinité est inférieur à 50 %.

Les nanofibrilles de cellulose traitées selon la présente invention sont issues de cellules constituées, de préférence, d'au moins environ 80% de parois primaires. De préférence, la quantité de parois primaires est d'au moins 85 % en poids.

35 On a de telles caractéristiques notamment avec des cellules de parenchyme. La pulpe de betterave sucrière, les citruses comme les citrons, les oranges, les pamplemousses, et la plupart des fruits et des légumes constituent des exemples de parenchyme.

Par ailleurs, les nanofibrilles entrant dans les compositions selon l'invention sont, selon une variante particulièrement avantageuses, chargées en surface en acides carboxyliques et en polysaccharides acides, seuls ou en mélange.

5 Par acides carboxyliques, on entend les acides carboxyliques simples, ainsi que leurs sels. Ces acides sont de préférence choisis parmi les acides uroniques. Plus particulièrement, lesdits acides uroniques sont plus particulièrement l'acide galacturonique, l'acide glucuronique.

En tant que polysaccharides acides, on peut citer les pectines, qui sont plus particulièrement des acides polygalacturoniques. Ces polysaccharides acides peuvent  
10 être présents en mélange avec des hémicelluloses.

Les nanofibrilles de cellulose présentent en outre une section comprise entre environ 2 et environ 10 nm. Plus particulièrement, la section des nanofibrilles est comprise entre environ 2 et environ 4 nm.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente  
15 invention, les nanofibrilles entrant dans les compositions selon l'invention sont obtenues en mettant en oeuvre le traitement qui va être décrit ci-dessous.

Plus particulièrement, ce traitement est effectué sur de la pulpe de végétaux à parois primaires, comme par exemple de la pulpe de betterave après que celle-ci a subi une étape d'extraction préalable du saccharose, selon les méthodes connues de la  
20 technique.

Ainsi, le procédé comprend les étapes suivantes :

(a) première extraction acide ou basique, à l'issue de laquelle on récupère un premier résidu solide,

(b) éventuellement seconde extraction effectuée dans des conditions alcalines du  
25 premier résidu solide, à la suite de quoi, est récupéré un second résidu solide,

(c) lavage du premier ou du second résidu solide,

(d) éventuellement blanchiment du résidu lavé,

(e) dilution du troisième résidu solide obtenu à l'issue de l'étape (d) de manière à  
obtenir un taux de matières sèches compris entre 2 et 10 % en poids,

(f) homogénéisation de la suspension diluée.  
30

Dans l'étape (a), on entend par "pulpe" de la pulpe humide, déshydratée, conservée par ensilage ou partiellement dépectinée.

L'étape d'extraction (a) peut être effectuée en milieu acide ou en milieu basique.

Pour une extraction acide, la pulpe est mise en suspension dans une solution  
35 d'eau pendant quelques minutes de façon à homogénéiser la suspension acidifiée à un pH compris entre 1 et 3, de préférence entre 1,5 et 2,5.

Cette opération est mise en oeuvre avec une solution concentrée d'un acide tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique.

Cette étape peut être avantageuse pour éliminer les cristaux d'oxalate de calcium qui peuvent être présents dans la pulpe, et qui, du fait de leur caractère abrasif important, peuvent causer des difficultés dans l'étape d'homogénéisation.

5 Pour une extraction basique, la pulpe est ajoutée à une solution alcaline d'une base, par exemple de la soude ou de la potasse, de concentration inférieure à 9 % en poids, plus particulièrement inférieure à 6 % en poids. De préférence, la concentration de la base est comprise entre 1 et 2 % en poids.

On pourra ajouter une faible quantité d'un agent antioxydant soluble dans l'eau, tel que le sulfite de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , afin de limiter les réactions d'oxydation de la cellulose.

10 L'étape (a) est effectuée en général à une température comprise entre environ 60°C et 100°C, de préférence comprise entre environ 70°C et 95°C.

La durée de l'étape (a) est comprise entre environ 1 heure et environ 4 heures.

15 Lors de l'étape (a), il se produit une hydrolyse partielle avec libération et solubilisation de la majeure partie des pectines et des hémicelluloses, tout en préservant la masse moléculaire de la cellulose.

Le résidu solide est récupéré à partir de la suspension provenant de l'étape (a) en mettant en oeuvre des méthodes connues. Ainsi, il est possible de séparer le résidu solide par centrifugation, par filtration sous vide ou sous pression, avec les toiles filtrantes, ou les filtres-presses par exemple, ou encore par évaporation.

20 On soumet éventuellement le premier résidu solide obtenu à une seconde étape d'extraction, effectuée dans des conditions alcalines.

On met en oeuvre une seconde étape d'extraction, étape (b), lorsque la première a été conduite dans des conditions acides. Si la première extraction a été effectuée dans des conditions alcalines, la seconde étape n'est que facultative.

25 Selon le procédé, cette seconde extraction est effectuée avec une base de préférence choisie parmi la soude et la potasse, dont la concentration est inférieure à environ 9 % en poids, de préférence comprise entre environ 1 % et environ 6 % en poids.

30 La durée de l'étape d'extraction alcaline est comprise entre environ 1 et environ 4 heures. Elle est de préférence égale à environ 2 heures.

A l'issue de cette seconde extraction, si elle a lieu, on récupère un second résidu solide.

Dans l'étape (c) le résidu provenant de l'étape (a) ou (b) est lavé abondamment à l'eau afin de récupérer le résidu de matériau cellulosique.

35 Le matériau cellulosique de l'étape (c) est ensuite facultativement blanchi, dans l'étape (d), selon les méthodes classiques. Par exemple, on peut effectuer un traitement au chlorate de sodium, à l'hypochlorite de sodium, au peroxyde d'hydrogène à raison de 5-20 % par rapport à la quantité de matières sèches traitée.



Différentes concentrations d'agent de blanchiment peuvent être utilisées, à des températures comprises entre environ 18°C et 80°C, de préférence entre environ 50°C et 70°C.

La durée de cette étape (d) est comprise entre environ 1 heure et environ 4 heures, de préférence entre environ 1 et environ 2 heures.

On obtient alors un matériau cellulosique contenant entre 85 et 95 % en poids de cellulose.

A l'issue de cette étape de blanchiment, il peut être préférable de laver abondamment la cellulose avec de l'eau.

La suspension résultante, éventuellement blanchie, est ensuite rediluée dans de l'eau à raison de 2 à 10 % de matières sèches (étape (e)), avant de subir une étape d'homogénéisation (étape (f)) comprenant au moins un cycle.

Selon une première variante de l'invention, les nanofibrilles sont additivées avant de subir l'étape d'homogénéisation.

Selon une seconde variante de l'invention, les nanofibrilles de cellulose sont additivées après avoir subi au moins un cycle d'homogénéisation.

L'étape d'homogénéisation correspond à un mixage, broyage ou toute opération de cisaillement mécanique élevé, suivie d'un ou plusieurs passages de la suspension de cellules à travers un orifice de petit diamètre, soumettant la suspension à une chute de pression d'au moins 20 mPa et à une action de cisaillement à vitesse élevée suivie d'un impact de décélération à vitesse élevée.

Le mixage ou broyage est, par exemple, effectué par passage(s) au mixeur ou broyeur pendant une durée allant de quelques minutes à environ une heure, dans un appareil de type tel un WARING BLENDOR équipé d'une hélice à quatre pales ou broyeur à meule ou tout autre type de broyeur, tel un broyeur colloïdal.

L'homogénéisation proprement dite sera avantageusement effectuée dans un homogénéiseur du type MANTON GAULIN dans lequel la suspension est soumise à une action de cisaillement à vitesse et à pression élevées dans un passage étroit et contre un anneau de choc. On peut aussi citer le MICRO FLUIDIZER qui est un homogénéiseur principalement constitué d'un moteur à air comprimé qui va créer de très fortes pressions, d'une chambre d'interaction dans laquelle s'effectuera l'opération d'homogénéisation (cisaillement élongationnel, chocs et cavitations) et d'une chambre basse pression qui permet la dépressurisation de la dispersion.

La suspension est introduite dans l'homogénéiseur de préférence après préchauffage à une température comprise entre 40 et 120°C, de préférence comprise entre 85 et 95°C.

La température de l'opération d'homogénéisation est maintenue entre 95 et 120°C, de préférence supérieure à 100°C.

La suspension est soumise dans l'homogénéisateur à des pressions comprises entre 20 et 100 mPa, et de préférence supérieures à 50 mPa.

L'homogénéisation de la suspension cellulosique est obtenue par un nombre de passages pouvant varier entre 1 et 20, de préférence entre 2 et 5, jusqu'à obtention  
5 d'une suspension stable.

L'opération d'homogénéisation peut avantageusement être suivie d'une opération de cisaillement mécanique élevé, par exemple dans un appareil tel l'ULTRA TURRAX de SYLVERSON.

Il est à noter que ce procédé a été décrit dans la demande de brevet européen  
10 EP 726 356 déposée le 07/02/96, on pourra donc s'y référer si nécessaire. L'exemple 20 de ce texte donne notamment un mode de préparation de suspension de nanofibrilles de cellulose essentiellement amorphes.

Les additifs vont maintenant être décrits.

Le premier additif de la composition selon l'invention est constitué par de la  
15 cellulose carboxylée, sous forme de sel, ou sous forme acide.

La cellulose employée comme additif est plus particulièrement de la cellulose carboxyméthylée. La cellulose est un polymère constitué d'unités monomériques de glucose. Le groupement carboxylé est introduit de manière connue en soi, en faisant réagir l'acide chloro-acétique avec la cellulose.

20 Le degré de substitution correspond au nombre de groupements carboxyméthylés par unité de glucose. Le degré théorique maximal est de 3.

Selon l'invention, le degré de substitution de la cellulose carboxyméthylée est inférieur ou égal à 0,95.

Le degré de polymérisation de la cellulose carboxylée employée comme additif  
25 des nanofibrilles, conformément à la présente invention, varie dans de larges limites. Ainsi conviennent les celluloses carboxyméthylées de fortes masses (degré de polymérisation élevé, viscosité élevée) ou de faibles masses (degré de polymérisation faible, viscosité faible).

Dans la première catégorie, on peut mentionner les celluloses dont la viscosité est  
30 comprise entre, environ 9000 mPa.s mesurée dans une solution dans l'eau à 1 % (Brookfield, 30 tr/mn) et 250 mPa.s mesurée dans une solution dans l'eau à 6 % (Brookfield 60 tr/mn).

Dans la seconde catégorie, on peut mentionner les celluloses dont la viscosité est  
35 comprise entre, environ 250 mPa.s mesurée dans une solution dans l'eau à 6 % (Brookfield, 60 tr/mn) et 10 mPa.s mesurée dans une solution dans l'eau à 6 % (Brookfield, 60 tr/mn).

Dans le cas de la première catégorie, la teneur en cellulose carboxylée est inférieure ou égale à 30 % en poids.

Dans le cas de la seconde catégorie, la teneur en cellulose carboxylée est comprise entre 10 et 30 % en poids.

La composition selon l'invention peut comprendre, en outre, au moins un co-additif choisi parmi :

- 5       - les monomères ou oligomères osidiques,
  - les composés de formule  $(R_1R_2N)COA$ , formule dans laquelle  $R_1$  ou  $R_2$ , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_{10}$ , de préférence en  $C_1-C_5$ .  $A$  représente l'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_{10}$ , de préférence en  $C_1-C_5$ , ou encore le groupement  $R'_1R'_2N$  avec  $R'_1$ ,  $R'_2$ , identiques ou
  - 10       différents, représentant l'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_{10}$ , de préférence en  $C_1-C_5$ .
  - les tensioactifs cationiques ou amphotères,
- ces co-additifs pouvant être utilisés seuls ou en mélange.

Parmi les monomères ou oligomères osidiques, on peut citer tout particulièrement

15       et sans intention de se limiter le sorbitol, le saccharose, le fructose.

En ce qui concerne les composés du type  $(R_1R_2N)COA$ , on préfère utiliser les composés comprenant deux fonctions amides. De préférence on utilise l'urée comme co-additif.

Parmi les tensioactifs cationiques, on peut citer les dérivés cationiques

20       d'ammonium quaternaires, comme par exemple les dérivés cationiques d'imidazoline, les halogénures d'alkyltriméthylammonium, de dialkyldiméthylammonium, d'alkyldiméthylbenzylammonium, d'alkyldiméthyléthylammonium, les Esters Quat.

A titre d'exemple de composés cationiques convenables, on peut citer les produits commercialisés par Rhône-Poulenc de la gamme Rhodaquat. On peut aussi utiliser des

25       polymères cationiques synthétiques, connus sous le nom générique CTFA de "Polyquaternium", par exemple les polymères MIRAPOL A15<sup>â</sup> ou MIRAPOL 550<sup>â</sup> de la société Rhône-Poulenc.

Les tensioactifs entrant dans la formulation selon l'invention peuvent aussi être choisis parmi les tensio-actifs amphotères. A titre d'exemple, on peut citer sans intention

30       de se limiter, les dérivés amphotères d'alkylpolyamines, les alkylbétaines, les alkyltriméthylbétaines, les alkylamidopropylbétaines, les alkylamidopropyl-

      diméthylbétaines, les alkyltriméthyl-sulfobétaines, les dérivés d'imidazoline tels que les alkylamphoacétates, alkylamphodiacyétates, alkylamphopropionates, alkylampho-

      dipropionates, les alkylsulfatines ou les alkylamidopropyl-hydroxysulfatines, les produits

35       de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines, ces composés pouvant être utilisés seuls ou en mélange.

Les tensioactifs Mirapon<sup>®</sup> Excel, Mirataine<sup>®</sup> CBS, Mirataine<sup>®</sup> CB, Mirataine H2C-HA<sup>®</sup>, Ampholac 7T/X<sup>®</sup>, Ampholac 7C/X, la gamme des Miranol<sup>®</sup>, Amphionic<sup>®</sup>SFB, Amphionic<sup>®</sup> XL peuvent notamment convenir à la réalisation de la présente invention.

5 Lorsque les compositions selon l'invention comprennent un ou plusieurs des co-additifs précités, leur teneur est inférieure à 30 % en poids par rapport au poids de nanofibrilles et d'additif et de co-additif. Bien entendu, la teneur en additif et en co-additif(s) est telle qu'elle est inférieure ou égale à 30 % par rapport au poids de nanofibrilles, d'additif et de co-additif(s).

10 Selon une première variante particulière de l'invention, les compositions comprennent de la cellulose carboxylée en tant qu'additif, ainsi qu'au moins un co-additif choisi parmi les monomères ou oligomères osidiques ou les composés de formule (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>N)COA.

Dans le cas de cette première variante, la teneur en co-additif est comprise entre 1 et 25 % en poids par rapport au poids de nanofibrilles et d'additif et de co-additif.

15 Selon une seconde variante particulière de l'invention, les compositions comprennent de la cellulose carboxylée en tant qu'additif et, en tant que co-additif, au moins un composé choisi parmi les tensioactifs cationiques ou amphotères.

Dans le cas de cette seconde variante, la teneur en co-additif est comprise entre 1 et 10 % en poids par rapport au poids de nanofibrilles et d'additif et de co-additif.

20 Dans chacune des deux variantes, la teneur en additif cellulose carboxylée est inférieure ou égale à 30 % en poids, par rapport au poids de nanofibrilles et d'additif et de co-additif.

25 Dans le cas d'additifs de redispersion tels que la cellulose carboxylée de bas degré de substitution (degré de substitution inférieur ou égal à 0,95), plus sa concentration est élevée et plus elle diminue le caractère rhéofluidifiant des nanofibrilles de cellulose en modifiant leur état de dispersion dans l'eau. Ainsi, pour des concentrations en additif supérieures à 30 % en poids par rapport au poids de nanofibrilles et d'additif et de co-additif, bien que les nanofibrilles soient redispersables, leur profil rhéologique devient plus newtonien, c'est-à-dire moins rhéofluidifiant.

30 Un mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente invention est constitué par des compositions comprenant des nanofibrilles avec une teneur en additif et en co-additif inférieure ou égale à 30 % en poids par rapport au poids de nanofibrilles et d'additif et de co-additif. De préférence ladite teneur est comprise entre 5 % et 30 % par rapport à la même référence. Notons que l'utilisation de tels co-additifs décrits  
35 précédemment permet, en combinaison avec la carboxyméthylcellulose, de renforcer le profil rhéofluidifiant des nanofibrilles de cellulose après redispersion



En outre les compositions selon l'invention présentent une teneur en matières sèches est d'au moins 40 % en poids. Plus particulièrement, la teneur en matières sèches est d'au moins 60 %, de préférence, elle est d'au moins 70 % en poids.

La granulométrie de la composition selon l'invention peut varier dans de larges limites. Elle est habituellement comprise entre 1  $\mu\text{m}$  à quelques millimètres.

Le procédé de préparation des compositions va maintenant être décrit plus en détails.

Le procédé selon l'invention consiste tout d'abord à préparer les nanofibrilles de cellulose à partir de pulpe cellulosique appropriée, en effectuant une hydrolyse puis éventuellement au moins une étape de blanchiment de la pulpe ainsi traitée. Ce qui a été indiqué auparavant à ce propos reste valable et ne sera pas repris ici.

Le procédé de préparation des compositions selon l'invention consiste, dans une première étape, à ajouter à la suspension de nanofibrilles, éventuellement ayant subi au moins un cycle d'homogénéisation, au moins une partie de l'additif et éventuellement du ou des co-additifs. Puis, dans une seconde étape, on met en oeuvre une étape de séchage de la suspension ainsi additivée.

Selon une première variante avantageuse de la présente invention, l'addition d'au moins une partie de l'additif et éventuellement du ou des co-additifs est effectuée à l'issue de l'étape d'homogénéisation.

Un mode de réalisation particulièrement approprié de l'invention consiste à ajouter au moins une partie de l'additif et éventuellement du ou des co-additifs, à la suspension à l'issue de l'étape d'homogénéisation, après que cette dernière a subi au moins une étape de concentration.

L'étape ou les étapes de concentration ont lieu par filtration, centrifugation, ou encore évaporation d'une partie de l'eau de la suspension. On peut par exemple utiliser des filtres sous vide ou sous pression, des tours d'atomisation, des fours, des fours à micro-ondes.

On peut aussi effectuer une précipitation, par exemple dans un alcool, tel l'éthanol, l'isopropanol ou tout autre alcool semblable, mettre en oeuvre un procédé de séparation par congélation-décongélation, par dialyse contre une solution hygroscopique dont la taille des molécules est supérieure à la taille des pores de la membrane utilisée.

Ces méthodes ne sont citées qu'à titre indicatif et ne peuvent être considérées comme une liste exhaustive.

Selon ce mode de réalisation, l'opération de concentration peut être conduite jusqu'à obtenir un extrait sec d'environ 35 % en poids. Plus particulièrement, l'extrait sec est compris entre 5 et 25 % en poids.

L'introduction de l'additif et éventuellement du ou des co-additifs est effectuée de manière connue en soi, c'est-à-dire par tout moyen permettant d'introduire de manière homogène une solution, une suspension ou une poudre, à une suspension qui a plutôt la consistance d'une pâte. Par exemple, on peut citer les broyeurs, les extrudeurs, les malaxeurs.

Cette opération peut être effectuée dans une large gamme de température, comprise plus particulièrement entre la température ambiante et 80°C. Il peut être avantageux d'effectuer l'introduction à la température à laquelle a eu lieu la concentration. Il est à noter en outre que des températures de l'ordre de 50°C à 80°C peuvent aussi faciliter l'ajout de l'additif, en diminuant par exemple sa viscosité.

Un second mode de réalisation du procédé consiste à ajouter au moins une partie de l'additif et éventuellement du ou des co-additifs, à la suspension à l'issue de l'étape d'homogénéisation, avant que cette dernière ait subi au moins une étape de concentration.

Dans ce dernier cas, l'étape ou les étapes de concentration qui ont lieu après l'ajout d'additif et éventuellement de co-additif, sont effectuées de la même manière que précédemment indiqué.

Un mode de réalisation préféré de l'invention, si cette première variante est mise en oeuvre, est d'effectuer l'additivation après que la suspension a subi une ou plusieurs étapes de concentration.

Selon une deuxième variante avantageuse de la présente invention, l'addition d'au moins une partie de l'additif et éventuellement du ou des co-additifs est effectuée avant ou pendant l'étape d'homogénéisation. Lorsqu'il est indiqué que l'additivation a lieu pendant l'étape d'homogénéisation, on entend que l'additif et éventuellement le(s) co-additif(s) sont introduits alors que la pulpe a subi au moins un cycle de l'étape d'homogénéisation.

L'additivation a lieu selon les méthodes indiquées dans le cadre de la première variante.

Préalablement à l'étape de séchage proprement dite, il peut être avantageux d'effectuer une mise en forme de la suspension qui a été concentrée comme mentionné auparavant.

Cette mise en forme est réalisée de manière connue de l'homme du métier. On peut notamment citer, sans intention de s'y limiter toutefois, l'extrusion, la granulation.

La première est effectuée dans les appareillages classiques comprenant tout type de filière, la seconde peut être effectuée dans des tambours, drageoirs, par exemple.

Le séchage est réalisé par tout moyen connu de l'homme du métier, dans la mesure où ce moyen permet d'avoir une bonne homogénéité de la température de la suspension, mise en forme ou non.

A ce titre, on peut citer l'évaporation dans des fours sur tapis roulant, à induction ou non, radiatifs ou non, des fours rotatifs ou encore les lits fluidisés, ou dans un lyophilisateur.

5 Selon une variante particulièrement avantageuse de la présente invention, on effectue l'étape de séchage de manière à maintenir au minimum 3 % en poids d'eau par rapport au poids du solide obtenu. Plus particulièrement, le poids d'eau maintenu est compris entre 10 et 30% en poids. Une telle mise en oeuvre permet de ne pas dépasser le seuil au-delà duquel la redispersion des nanofibrilles ne peut plus être complète.

10 Le séchage a lieu de manière avantageuse sous air, bien qu'il soit envisageable de le mettre en oeuvre sous un gaz inerte, comme l'azote.

Il est en outre à noter que l'on préfère mettre en oeuvre le séchage sous une atmosphère dont le degré d'humidité est contrôlé de manière à pouvoir maintenir le taux d'humidité souhaité dans la composition.

15 La température de séchage doit limiter toute dégradation des acides carboxyliques, des polysaccharides acides, des hémicelluloses et/ou des additifs et co-additifs. Elle est plus particulièrement comprise entre 30°C et 80°C, de préférence entre 30°C et 60°C.

20 Il est à noter que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en mettant en oeuvre un séchage en plusieurs étapes, dont certaines d'entre elles mettraient en oeuvre les moyens indiqués précédemment pour l'étape de concentration.

A l'issue de l'étape de séchage, on peut effectuer un broyage de la composition obtenue.

25 Si une telle possibilité est retenue, la granulométrie de la poudre est en général comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et quelques millimètres, de préférence entre 30  $\mu\text{m}$  et quelques millimètres. Une telle granulométrie permet d'avoir une bonne redispersion, sans avoir trop de problèmes de manipulation.

Un autre objet de la présente invention est constitué par une suspension de nanofibrilles de cellulose obtenue par redispersion dans l'eau ou tout autre milieu, de la composition additivée selon l'invention.

30 La suspension selon l'invention, outre le fait qu'elle est susceptible d'être obtenue par redispersion de la composition selon l'invention, présente un profil rhéologique de type rhéofluidifiant.

35 Par ailleurs, elle présente un niveau de viscosité correspondant à au moins 50 % pour un taux de cisaillement d'au moins 1  $\text{s}^{-1}$ , du niveau de viscosité d'une suspension de nanofibrilles de cellulose n'ayant pas subi d'étape de séchage et ne comprenant pas d'additifs ni de co-additifs.

La présente invention a aussi pour objet l'utilisation de cellulose carboxylée, de préférence, de la carboxyméthylcellulose, et éventuellement de co-additifs, avec des

nanofibrilles de cellulose essentiellement amorphes, dans le but de conserver un profil rhéologique rhéofluidifiant à une suspension comprenant des nanofibrilles de cellulose essentiellement amorphes ayant subi une étape de séchage.

5 Tout ce qui a été indiqué auparavant sur les additifs, co-additifs ainsi que les autres éléments constitutifs de la composition selon l'invention, de même que la préparation de ladite composition reste valable et l'on pourra s'y référer.

10 Les compositions selon l'invention, ainsi que les suspensions obtenues par redispersion des premières, peuvent être utilisées dans de nombreux domaines où l'on souhaite avoir un profil rhéologique rhéofluidifiant. Cela peut être le cas pour des fluides employés pour l'exploitation pétrolière, pour des formulations destinées au domaine de la cosmétique et/ou de la détergence, alimentaires, ou encore des travaux publics et le bâtiment.

15 Des exemples concrets mais non limitatifs de l'invention vont maintenant être présentés.

### EXEMPLE 1 COMPARATIF

20 L'exemple comparatif est effectué en l'absence d'additif ou de co-additif.

La dispersion-mère de nanofibrilles utilisée contient 2,3 % en poids de nanofibrilles de cellulose, fournie par la GENERALE SUCRIERE, et est préhomogénéisée à l'Ultra-Turrax à 14000 tr/mn (1 mn pour 100 g de dispersion).

25 Cette dispersion-mère non séchée, est ensuite diluée à 0,3 % en poids de nanofibrilles de cellulose dans de l'eau distillée à l'aide de l'Ultra-Turrax à 8000 tr/mn pendant 1 mn. Elle constitue la solution témoin.

30 La même dispersion-mère est concentrée jusqu'à un extrait sec de 40 % à l'aide d'un filtre-presse. Le solide obtenu est ensuite redispersé à 0,3 % en poids de nanofibrilles de cellulose dans de l'eau distillée. L'agitation s'effectue à l'Ultra-Turrax à 8000 tr/mn pendant 1 mn. Le mélange 1 est alors obtenu.

35 Une rhéologie en écoulement est effectuée au bout de 24 heures sur un rhéomètre RFS 8400 en géométrie Couette (balayage en gradient de cisaillement entre 1 et 100 s<sup>-1</sup>). Les résultats sont récapitulés dans le tableau I.



Tableau I

gradient de cisaillement (s <sup>-1</sup> )	viscosité (Pa.s)	viscosité (Pa.s)
	témoin	mélange 1
1,27	3,0	2,0.10 <sup>-1</sup>
2,01	1,3	9,6.10 <sup>-2</sup>
5,05	4,3.10 <sup>-1</sup>	4,2.10 <sup>-2</sup>
12,7	1,6.10 <sup>-1</sup>	2,3.10 <sup>-2</sup>
20,1	9,9.10 <sup>-2</sup>	1,8.10 <sup>-2</sup>
50,5	3,2.10 <sup>-2</sup>	8,8.10 <sup>-3</sup>
80,0	1,6.10 <sup>-2</sup>	6,4.10 <sup>-3</sup>

Dans le mélange 1, le volume de décantation (le surnageant) atteint 10 % après 4 heures de repos et dépasse 15 % au bout de 24 heures de repos, alors que le témoin  
5 reste stable (pas de décantation).

De plus, la viscosité, après concentration sans additif et redispersion, n'est que de 7 % de la viscosité initiale pour un gradient de cisaillement supérieur ou égal à 1 s<sup>-1</sup>.

10 L'exemple comparatif montre qu'en l'absence d'additif tel que le carboxyméthylcellulose de bas degré de substitution, le séchage des nanofibrilles de cellulose suivi de la redispersion avec un outil très cisailant (Ultra-Turrax) conduit à une dispersion instable qui a perdu 93 % de sa viscosité initiale pour un gradient de cisaillement supérieur ou égal à 1 s<sup>-1</sup>.

15

## EXEMPLE 2 COMPARATIF

Cet exemple a pour objectif de montrer le comportement différent de microfibrilles de cellulose microcristalline.

20

### *1) Préparation des systèmes à base de microfibrilles de cellulose et de carboxyméthylcellulose de bas degré de substitution :*

25 La carboxyméthylcellulose Blanose 7ULC® (degré de substitution égale à 0,7) est mise en solution dans de l'eau distillée.

La solution est ensuite ajoutée à une suspension de microfibrilles de cellulose Acticel 12® (Active Organics) et l'ensemble est agité à l'Ultra-Turrax à 14000 tr/mn pendant 5 mn.

La quantité de carboxyméthylcellulose ajoutée est de 30 % en poids par rapport au poids de microfibrilles de cellulose et de carboxyméthylcellulose.

Le mélange est ensuite versé dans des coupelles puis séché dans un four à l'extrait sec de 97 %, contrôlé par dosage d'eau par la méthode KARL-FISCHER.

Le mélange séché est ensuite broyé au moulin à café, puis tamisé sur un tamis de 500 µm.

**2) Redispersion des systèmes à base de microfibrilles de cellulose et de carboxyméthylcellulose de bas degré de substitution, et caractérisation :**

La poudre obtenue est redispersée à 0,3 % en poids de microfibrilles de cellulose dans de l'eau distillée.

(a) L'agitation s'effectue à la pale défloculeuse à 1000 tr/mn pendant 30 mn.

5 minutes après l'arrêt de l'agitation, une décantation a lieu dans laquelle le surnageant représente 91 % du volume.

(b) L'agitation s'effectue à l'Ultra-Turrax à 14000 tr/mn pendant 5 mn.

5 minutes après l'arrêt de l'agitation, une décantation a lieu dans laquelle le surnageant représente 91 % du volume.

Cet exemple montre qu'il n'y a pas de redispersion des microfibrilles même lorsqu'elles sont soumises des conditions de très fort cisaillement. Par conséquent, des teneurs de l'ordre de 30 % d'additif par rapport aux microfibrilles microcristallines ne peuvent pas être mises en oeuvre pour redisperser ces microfibrilles après séchage.

Dans les exemples qui vont suivre, les produits suivants ont été employés :

- dispersion-mère à 2,9 % en nanofibrilles de cellulose fournie par la GENERALE SUCRIERE et préhomogénéisée à l'Ultra-Turrax à 14000 tr/mn (1 mn pour 100 g de dispersion);

- carboxyméthylcellulose de degré de substitution égal à 0,7; de viscosité moyenne- produit AQUALON (BLANOSE 7MXF) ;

- 1-méthyl 1-alkyl amido-éthyl imidazolinium méthyl sulfate à 80 % dans l'isopropanol fourni par RHONE-POULENC (RHODAQUAT T) ;

- sorbitol ;

- urée.

**EXEMPLE 3****1) Préparation des systèmes à base de nanofibrilles de cellulose et de carboxyméthylcellulose de bas degré de substitution :**

5

La carboxyméthylcellulose est mise en solution dans de l'eau distillée.

La solution est ensuite ajoutée à la dispersion-mère de nanofibrilles et l'ensemble est agité à la pale défloculeuse à 1000 tr/mn pendant 30 mn. La quantité de carboxyméthylcellulose ajoutée varie de 15 à 30 % en poids par rapport au poids de nanofibrilles de cellulose et de carboxyméthylcellulose.

10

Le mélange est ensuite versé dans des coupelles puis séché dans un four à micro-ondes, à l'extrait sec désiré (40 % à 43 %) contrôlé par dosage d'eau par la méthode KARL-FISCHER.

Le mélange séché est ensuite broyé au moulin à café, puis tamisé sur un tamis de 500  $\mu\text{m}$ .

15

**2) Redispersion des systèmes à base de nanofibrilles de cellulose et de carboxyméthylcellulose de bas degré de substitution, et caractérisation :**

La poudre obtenue est redispersée à 0,3 % en poids de nanofibrilles de cellulose dans de l'eau distillée. L'agitation s'effectue à la pale défloculeuse à 1000 tr/mn pendant 5 mn.

20

Une rhéologie en écoulement est effectuée au bout de 24 heures sur un rhéomètre RFS 8400 en géométrie Couette (balayage en gradient de cisaillement entre 1 et 100  $\text{s}^{-1}$ ).

25

Tous les systèmes sont comparés aux nanofibrilles de cellulose non séchées et diluées dans l'eau à 0,3 % à l'Ultra-Turrax à 14000 tr/mn pendant 1 minute (état de redispersion optimal des nanofibrilles).

Le tableau II montre l'influence de la concentration en carboxyméthylcellulose (BLANOSE 7MXF) sur le profil rhéologique des nanofibrilles de cellulose après redispersion.

30

Tableau II

gradient de cisaillement (s <sup>-1</sup> )	viscosité (Pa.s)		
	témoin	mélange 1	mélange 2
1,27	4,1.10 <sup>-1</sup>	2,2.10 <sup>-1</sup>	5,8.10 <sup>-1</sup>
2,01	2,6.10 <sup>-1</sup>	1,7.10 <sup>-1</sup>	4,4.10 <sup>-1</sup>
5,05	1,3.10 <sup>-1</sup>	1,0.10 <sup>-1</sup>	2,5.10 <sup>-1</sup>
12,7	1,0.10 <sup>-1</sup>	6,0.10 <sup>-2</sup>	1,5.10 <sup>-1</sup>
20,1	6,0.10 <sup>-2</sup>	4,7.10 <sup>-2</sup>	1,1.10 <sup>-1</sup>
50,5	2,8.10 <sup>-2</sup>	2,9.10 <sup>-2</sup>	6,7.10 <sup>-2</sup>
80,0	2,5.10 <sup>-2</sup>	2,3.10 <sup>-2</sup>	5,3.10 <sup>-2</sup>

Témoin : nanofibrilles de cellulose issues de la dispersion-mère non additivées et non séchées et diluées dans l'eau distillée à l'Ultra-Turrax pendant une minute à 14000 tr/mn;

Mélange 1 : 85 % de nanofibrilles et 15 % de carboxyméthylcellulose ; redispersion à la pale défloculeuse à 1000 tr/mn pendant 5 mn.

Mélange 2 : 70 % de nanofibrilles et 30 % de carboxyméthylcellulose; redispersion à la pale défloculeuse à 1000 tr/mn pendant 5 mn.

Il est à noter que les suspensions obtenues selon l'invention sont stables dans le temps.

On constate, par ailleurs, que l'addition de carboxyméthylcellulose à bas degré de substitution permet la redispersion de nanofibrilles séchées et de créer un état de dispersion des nanofibrilles tel, que l'on récupère, avec 15 % d'additif, au moins 54 % de la viscosité de la suspension de nanofibrilles non séchées, à un gradient de cisaillement de 1 s<sup>-1</sup>, et avec 30 % d'additif au moins 141 % de la viscosité de la suspension non séchée.

En outre, le profil rhéologique de type rhéofluidifiant est conservé.

#### EXEMPLE 4

1) *Préparation des systèmes à base de nanofibrilles de cellulose, de carboxyméthylcellulose de bas degré de substitution et d'un tensioactif cationique:*

La carboxyméthylcellulose est mise en solution dans de l'eau distillée.



La solution est ensuite ajoutée à la dispersion-mère de nanofibrilles sous agitation manuelle puis à l'Ultra-Turrax à 14000 tr/mn pendant 2 mn.

Le co-additif Rhodaquat T est ajouté ensuite au mélange et l'ensemble est agité à la pale défloculeuse à 1000 tr/mn pendant 5 mn.

- 5 La préparation est ensuite versée dans des coupelles puis séchée dans une étuve ventilée à 40°C, jusqu'à obtenir 90 % d'extrait sec. Ce degré de séchage est contrôlé par dosage d'eau par la méthode KARL-FISCHER.

Le mélange séché est ensuite broyé au moulin à café, puis tamisé sur un tamis de 500 µm.

- 10 La carboxyméthylcellulose a été ajoutée dans une quantité de 15 % par rapport au poids des nanofibrilles de cellulose.

Le tensioactif est ajouté à raison de 3 % par rapport au poids des nanofibrilles de cellulose.

- 15 **2) Redispersion des systèmes à base de nanofibrilles de cellulose, de carboxyméthylcellulose de bas degré de substitution et d'un tensioactif cationique, et caractérisation :**

- 20 La poudre obtenue est redispersée à 0,3 % en poids de nanofibrilles de cellulose dans de l'eau distillée. L'agitation s'effectue à la pale défloculeuse à 1000 tr/mn pendant 30 mn.

La rhéologie est mesurée selon la méthode donnée dans l'exemple 1.

- 25 Le tableau III montre l'influence de la carboxyméthylcellulose (BLANOSE 7MXF) et du co-additif sur le profil rhéologique des nanofibrilles de cellulose après redispersion.

**Tableau III**

gradient de cisaillement (s <sup>-1</sup> )	viscosité (Pa.s)	
	témoin	mélange selon l'invention
1,27	4,1.10 <sup>-1</sup>	3,5.10 <sup>-1</sup>
2,01	2,6.10 <sup>-1</sup>	2,5.10 <sup>-1</sup>
5,05	1,3.10 <sup>-1</sup>	1,4.10 <sup>-1</sup>
12,7	1,0.10 <sup>-1</sup>	7,6.10 <sup>-2</sup>
20,1	6,9.10 <sup>-2</sup>	5,8.10 <sup>-2</sup>
50,5	2,8.10 <sup>-2</sup>	3,4.10 <sup>-2</sup>
80,0	2,5.10 <sup>-2</sup>	2,7.10 <sup>-2</sup>

Témoin : nanofibrilles de cellulose issues de la dispersion-mère non additivées et non séchées et diluées dans l'eau distillée à l'Ultra-Turrax pendant une minute à 14000 tr/mn;

Mélange selon l'invention : 83 % de nanofibrilles et 14 % de carboxyméthylcellulose et 3 % de Rhodaquat T.

Il est à noter que la suspension obtenue selon l'invention est stable dans le temps.

On constate par ailleurs que l'ajout d'additif et de co-additif permet une bonne redispersion de nanofibrilles séchées, malgré un taux de matières sèches très élevé (90%). De plus, l'additif et le co-additif créent un état de dispersion des nanofibrilles tel, que l'on récupère au moins 85 % de la viscosité de la suspension de nanofibrilles non séchées, à un gradient de cisaillement de  $1 \text{ s}^{-1}$ .

En outre, le profil rhéologique de type rhéofluidifiant est conservé.

Par comparaison au mélange 1 de l'exemple 2, on peut noter que l'ajout du co-additif (le Rhodaquat T) permet d'augmenter la viscosité récupérée à un gradient de cisaillement supérieur à  $1 \text{ s}^{-1}$  ainsi que d'augmenter le caractère rhéofluidifiant.

## EXEMPLE 5

**1) Préparation des systèmes à base de nanofibrilles de cellulose, de carboxyméthylcellulose de bas degré de substitution et de sorbitol ou de l'urée :**

La carboxyméthylcellulose est mise en solution dans de l'eau distillée.

La solution est ensuite ajoutée à la dispersion-mère de nanofibrilles avec le co-additif (sorbitol ou urée) et l'ensemble est agité à la pale défloculeuse à 1000 tr/mn pendant 30 mn.

Le mélange est ensuite versé dans des coupelles puis séché dans un four micro-ondes, à 40 % d'extrait sec, contrôlé par dosage d'eau par la méthode KARL-FISCHER.

Le mélange séché est ensuite broyé au moulin à café, puis tamisé sur un tamis de  $500 \mu\text{m}$ .

La carboxyméthylcellulose a été ajoutée dans une quantité de 15 % en poids par rapport aux matières sèches nanofibrilles, carboxyméthylcellulose, co-additif.

**2) Redispersion des systèmes à base de nanofibrilles de cellulose, de carboxyméthylcellulose de bas degré de substitution et de sorbitol ou de l'urée, et caractérisation :**

- 5 La poudre obtenue est redispersée à 0,3 % en poids de nanofibrilles de cellulose dans de l'eau distillée. L'agitation s'effectue à la pale défloculeuse à 1000 tr/mn pendant 5 mn.

La rhéologie est mesurée selon la méthode donnée à l'exemple 1.

- 10 L'échantillon témoin correspond à des nanofibrilles de cellulose non additivées et non séchées (dispersion mère des nanofibrilles traitées à l'Ultra-Turrax pendant une minute à 14000 tr/mn) ;

mélange 1 : 60 % de nanofibrilles, 15 % de carboxyméthylcellulose et 25 % de sorbitol ; redispersion à la pale défloculeuse à 1000 tr/mn pendant 5 mn ;

- 15 mélange 2 : 70 % de nanofibrilles, 15 % de carboxyméthylcellulose et 15 % d'urée ; redispersion à la pale défloculeuse à 1000 tr/mn pendant 5 mn.

Le tableau IV montre l'influence de la carboxyméthylcellulose (BLANOSE 7MXF) et du co-additif sur le profil rhéologique des nanofibrilles de cellulose après redispersion.

20

Tableau IV

gradient de cisaillement (s <sup>-1</sup> )	viscosité (Pa.s)		
	témoin	mélange 1	mélange 2
1,27	4,1.10 <sup>-1</sup>	4,8.10 <sup>-1</sup>	3,1.10 <sup>-1</sup>
2,01	2,6.10 <sup>-1</sup>	3,6.10 <sup>-1</sup>	2,4.10 <sup>-1</sup>
5,05	1,3.10 <sup>-1</sup>	2,1.10 <sup>-1</sup>	1,4.10 <sup>-1</sup>
12,7	1,0.10 <sup>-1</sup>	1,2.10 <sup>-1</sup>	8,4.10 <sup>-2</sup>
20,1	6,9.10 <sup>-2</sup>	9,0.10 <sup>-2</sup>	6,5.10 <sup>-2</sup>
50,5	2,8.10 <sup>-2</sup>	5,4.10 <sup>-2</sup>	4,0.10 <sup>-2</sup>
80,0	2,5.10 <sup>-2</sup>	4,2.10 <sup>-2</sup>	3,2.10 <sup>-2</sup>

Il est à noter que les suspensions selon l'invention sont stables dans le temps.

- 25 On constate par ailleurs que l'addition de carboxyméthylcellulose en combinaison avec un co-additif permet de redisperser des nanofibrilles séchées et de créer un état de dispersion des nanofibrilles tel, que l'on récupère, avec le sorbitol, au moins 117 %, et avec l'urée, au moins 76 %, de la viscosité de la suspension de nanofibrilles non séchées, à un gradient de cisaillement de 1 s<sup>-1</sup>.

En outre, le profil rhéologique de type rhéofluidifiant est conservé.

- 5 Dans les exemples qui vont suivre, les produits suivants sont employés :
- dispersion-mère à 3,1 % en nanofibrilles de cellulose fournie par la GENERALE SUCRIERE et préhomogénéisée à l'Ultra-Turrax à 14000 tr/mn (1 mn pour 100 g de dispersion);
  - carboxyméthylcellulose de degré de substitution égal à 0,7; de faible viscosité -
  - 10 produit AQUALON (BLANOSE 7ULC);
  - saccharose.

#### EXEMPLE 6

15

***1) Préparation des systèmes à base de nanofibrilles de cellulose, de carboxyméthylcellulose de bas degré de substitution et de saccharose :***

La carboxyméthylcellulose est mise en solution dans de l'eau distillée.

20

Le saccharose est également mis en solution dans de l'eau distillée.

La solution de carboxyméthylcellulose est ajoutée à la dispersion-mère de nanofibrilles et l'ensemble est agité à la pale défloculeuse à 1000 tr/mn pendant 30 mn.

25

Dans le cas du mélange sans co-additif (mélange 1), la quantité de carboxyméthylcellulose ajoutée est de 30 % en poids par rapport au poids de nanofibrilles de cellulose et de carboxyméthylcellulose. En présence de co-additif (mélange 2), la quantité de carboxyméthylcellulose ajoutée est de 10 % en poids par rapport au poids de nanofibrilles de cellulose et de carboxyméthylcellulose et de co-additif.

30

Le mélange est ensuite versé dans des coupelles puis séché soit dans une étuve ventilée à 40°C, jusqu'à un extrait sec de 96 %, contrôlé par dosage d'eau par la méthode KARL-FISCHER.

Le mélange séché est ensuite broyé au moulin à café, puis tamisé sur un tamis de 500 µm.

35

Dans le cas où la composition comprend en outre un co-additif, son addition à la dispersion-mère s'effectue en même temps que l'additif.

La solution de saccharose est alors ajoutée à la dispersion-mère de nanofibrilles déjà additivée de carboxyméthylcellulose et l'ensemble est agité à la pale défloculeuse à 1000 tr/mn pendant 30 mn.



La quantité de carboxyméthylcellulose ajoutée est de 10 % et celle de saccharose est de 20 % en poids par rapport au poids de nanofibrilles de cellulose et de carboxyméthylcellulose et de saccharose.

Le mélange est ensuite versé dans des coupelles puis séché soit dans une étuve ventilée à 40°C, jusqu'à un extrait sec de 96 %, contrôlé par dosage d'eau par la méthode KARL-FISCHER.

**2) Redispersion des systèmes à base de nanofibrilles de cellulose, de carboxyméthylcellulose et de saccharose, et caractérisation :**

10

Les poudres obtenues sont redispersées à 0,3 % en poids de nanofibrilles de cellulose dans de l'eau distillée. L'agitation s'effectue à la pale défloculeuse à 1000 tr/mn pendant 30 mn.

Une rhéologie en écoulement est effectuée au bout de 24 heures sur un rhéomètre RFS 8400 en géométrie Couette (balayage en gradient de cisaillement entre 1 et 100 s<sup>-1</sup>).

Tous les systèmes sont comparés à l'échantillon témoin correspondant aux nanofibrilles de cellulose à 3,1 % en extrait sec, non séchées, et diluées dans l'eau à 0,3 % à la pale défloculeuse à 1000 tr/mn pendant 5 mn.

20 Mélange 1 : 70 % de nanofibrilles et 30 % de carboxyméthylcellulose ; redispersion à la pale défloculeuse à 1000 tr/mn pendant 30 mn.

Mélange 2 : 70 % de nanofibrilles, 10 % de carboxyméthylcellulose et 20 % de saccharose (co-additif); redispersion à la pale défloculeuse à 1000 tr/mn pendant 30mn.

25 Le tableau III montre l'influence de la concentration en carboxyméthylcellulose ainsi que celle du co-additif, sur le profil rhéologique des nanofibrilles de cellulose après redispersion.

Tableau V

gradient de cisaillement	viscosité (Pa.s)		
(s <sup>-1</sup> )	témoin	mélange 1	mélange 2
1,27.10 <sup>-1</sup>	2,0	3,3.10 <sup>-1</sup>	6,4.10 <sup>-1</sup>
2,01.10 <sup>-1</sup>	1,2	3,7.10 <sup>-1</sup>	5,8.10 <sup>-1</sup>
5,05.10 <sup>-1</sup>	2,9.10 <sup>-1</sup>	2,3.10 <sup>-1</sup>	2,5.10 <sup>-1</sup>
1,27	9,7.10 <sup>-2</sup>	1,2.10 <sup>-1</sup>	1,1.10 <sup>-1</sup>
2,01	6,2.10 <sup>-2</sup>	8,7.10 <sup>-2</sup>	8,6.10 <sup>-2</sup>
5,05	3,5.10 <sup>-2</sup>	4,5.10 <sup>-2</sup>	4,1.10 <sup>-2</sup>
12,7	2,7.10 <sup>-2</sup>	2,6.10 <sup>-2</sup>	2,4.10 <sup>-2</sup>
20,1	1,9.10 <sup>-2</sup>	2,0.10 <sup>-2</sup>	2,0.10 <sup>-2</sup>
50,5	1,6.10 <sup>-2</sup>	1,3.10 <sup>-2</sup>	1,3.10 <sup>-2</sup>
80,0	1,3.10 <sup>-2</sup>	1,0.10 <sup>-2</sup>	1,1.10 <sup>-2</sup>

Il est à noter que les suspensions obtenues selon l'invention sont stables dans le temps.

5

On constate, pour le mélange 1, que 124 % de la viscosité initiale est récupérée pour un taux de cisaillement supérieur à 1 s<sup>-1</sup>, et 17 % pour un taux de cisaillement voisin de 0,1 s<sup>-1</sup>.

10

En présence de carboxyméthylcellulose et de saccharose (mélange 2), on récupère 113 % de la viscosité initiale pour un taux de cisaillement supérieur à 1 s<sup>-1</sup>, et 32 % Pour un taux de cisaillement voisin de 0,1 s<sup>-1</sup>.

15

D'après ces résultats, il est clair que le remplacement partiel de la carboxyméthylcellulose par du saccharose permet d'augmenter le profil rhéofluidifiant des nanofibrilles.

## REVENDICATIONS

1. Composition comprenant des nanofibrilles de cellulose essentiellement amorphes, de la cellulose carboxylée présentant un degré de substitution inférieur ou égal à 0,95  
5 en tant qu'additif, éventuellement au moins un co-additif, la teneur en additif et en co-additif éventuel étant inférieure ou égale à 30 % en poids par rapport au poids de nanofibrilles et d'additif et de co-additif éventuel.
2. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les  
10 nanofibrilles présentent un taux de cristallinité inférieur ou égal à 50 %, et de préférence compris entre 15 % et 50 %.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que l'additif est la carboxyméthylcellulose.  
15
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les nanofibrilles de cellulose sont issues de cellules constituées d'au moins environ 80% de parois primaires.
- 20 5. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les nanofibrilles de cellulose sont chargées en acides et en polysaccharides acides, seuls ou en mélange.
- 25 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un co-additif choisi parmi :
  - les monomères ou oligomères osidiques,
  - les composés de formule  $(R^1R^2N)COA$ , formule dans laquelle  $R^1$  ou  $R^2$ , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_{10}$ , de préférence en  $C_1-C_5$ , A représente l'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_{10}$ , de préférence en  $C_1-C_5$ , ou encore le groupement  $R^1R^2N$  avec  $R^1$ ,  $R^2$ , identiques ou  
30 différents, représentant l'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_{10}$ , de préférence en  $C_1-C_5$ ,
  - les tensioactifs cationiques ou amphotères,ces co-additifs pouvant être utilisés seuls ou en mélange.
- 35 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en co-additif est inférieure à 30 % en poids par rapport au poids de nanofibrilles et d'additif et de co-additif.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le co-additif est choisi parmi les monomères ou oligomères osidiques ou les composés de formule  $(R^1R^2N)COA$  avec une teneur comprise entre 1 et 25 % en poids par rapport au poids de nanofibrilles et d'additif et de co-additif.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le co-additif est choisi parmi les tensioactifs cationiques ou amphotères avec une teneur comprise entre 1 et 10 % en poids par rapport au poids de nanofibrilles et d'additif et de co-additif.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en additif et en co-additif est inférieure ou égale à 30 % en poids par rapport au poids de nanofibrilles et d'additif et de co-additif, de préférence ladite teneur est comprise entre 5 et 30 % par rapport à la même référence.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en matières sèches est d'au moins 40 % en poids.

12. Procédé de préparation d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel on prépare des nanofibrilles de cellulose à partir de pulpe cellulosique en effectuant au moins une extraction, éventuellement au moins une étape de blanchiment de la pulpe ainsi traitée, puis on sépare la pulpe résultante, et l'on met en oeuvre une étape d'homogénéisation en au moins un cycle, caractérisé en ce que l'on effectue les étapes suivantes :

- on ajoute à la suspension de nanofibrilles ayant éventuellement subi au moins un cycle d'homogénéisation, au moins une partie de l'additif et éventuellement du ou des co-additifs,

- on effectue une étape de séchage de la suspension ainsi additivée.

13. Procédé de préparation selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'on ajoute au moins une partie de l'additif et éventuellement du ou des co-additifs, à la suspension à l'issue de l'étape d'homogénéisation.

14. Procédé de préparation selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'on ajoute au moins une partie de l'additif et éventuellement du ou des co-additifs, à la suspension à l'issue de l'étape d'homogénéisation, après que cette dernière a subi au moins une étape de concentration.



15. Procédé de préparation selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'on ajoute au moins une partie de l'additif et éventuellement du ou des co-additifs, à la suspension à l'issue de l'étape d'homogénéisation, avant que ladite suspension ait subi une étape de concentration.

10

16. Procédé de préparation selon l'une quelconque les revendications 14 ou 15, caractérisé en ce que l'on effectue l'étape de concentration pour obtenir une suspension présentant une teneur en extrait sec d'environ au plus 35 % en poids.

17. Procédé de préparation selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'on ajoute au moins une partie de l'additif et éventuellement du ou des co-additifs, à la suspension avant ou pendant l'étape d'homogénéisation.

15 18. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 12 à 17, caractérisé en ce que préalablement au séchage, on effectue une mise en forme de la suspension de nanofibrilles de cellulose.

20 19. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 12 à 18, caractérisé en ce que l'on effectue l'étape de séchage de manière à maintenir au minimum 5 % en poids d'eau par rapport au poids de nanofibrilles de cellulose.

20. Procédé de préparation selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre une étape de broyage à l'issue du séchage.

25

21. Suspension comprenant des nanofibrilles de cellulose, caractérisée en ce qu'elle est obtenue en dispersant la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 ou obtenue selon l'une quelconque des revendications 12 à 20.

30 22. Suspension selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle présente un profil rhéologique de type rhéofluidifiant.

35 23. Suspension selon l'une quelconque des revendications 21 ou 22, caractérisée en ce qu'elle présente un niveau de viscosité correspondant à au moins 50 % pour un taux de cisaillement d'au moins  $1 \text{ s}^{-1}$ , du niveau de viscosité d'une suspension de nanofibrilles de cellulose n'ayant pas subi d'étape de séchage et ne comprenant pas d'additif, ni de co-additifs.

24. Utilisation de cellulose carboxylée, et éventuellement de co-additifs, avec des nanofibrilles de cellulose essentiellement amorphes, dans le but de conserver un profil rhéologique rhéofluidifiant à une suspension comprenant des nanofibrilles de cellulose essentiellement amorphes ayant subi une étape de séchage.

5

25. Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, ainsi que des suspensions selon l'une quelconque des revendications 21 à 24 comme additif dans des formulations destinées au domaine de la cosmétique et / ou de la détergence.

10

26. Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, ainsi que des suspensions selon l'une quelconque des revendications 21 à 24 comme additif dans des formulations alimentaires.

15

27. Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, ainsi que des suspensions selon l'une quelconque des revendications 21 à 24 comme additif dans des formulations pour les travaux publics et le bâtiment.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema      Internationale No  
PCT/FR 97/01290

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 6    C08L1/02    A23L1/00    A61K7/00    C11D3/00    C04B24/00  
          //(C08L1/02,1:28)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6    C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 198 094 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES CO. LTD) 22 octobre 1986  voir page 4, ligne 24 - page 5, ligne 22 voir page 8, ligne 3 - ligne 12; exemple 2 ---	1-5, 11-13, 21,24,25
P,Y	EP 0 726 356 A (GENERALE SUCRIERE) 14 août 1996 citée dans la demande voir abrégé voir revendications ---	1-5, 11-13, 21,24,25
A	EP 0 102 829 A (WEIBEL M. K.) 14 mars 1984  voir page 7, ligne 20 - ligne 26 voir page 18, ligne 22 - ligne 30 voir page 21, ligne 1 - ligne 5 ---	1,2,4, 12,21,22
-/-		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 novembre 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25. 11. 97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Mazet, J-F

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/01290

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 198094 A	22-10-86	JP 1769848 C JP 4060449 B JP 61103818 A DE 3584160 A WO 8602547 A	30-06-93 28-09-92 22-05-86 24-10-91 09-05-86
EP 726356 A	14-08-96	FR 2730251 A FR 2730252 A WO 9624720 A	09-08-96 09-08-96 15-08-96
EP 102829 A	14-03-84	US 4831127 A AU 561116 B AU 1850583 A BR 8304803 A CA 1228558 A DE 3374703 A DK 401583 A, B, JP 1914212 C JP 6039482 B JP 59080402 A US 4923981 A US 5008254 A US 4629575 A	16-05-89 30-04-87 08-03-84 10-04-84 27-10-87 07-01-88 04-03-84 23-03-95 25-05-94 09-05-84 08-05-90 16-04-91 16-12-86
EP 120471 A	03-10-84	US 4481076 A CA 1208631 A IN 160347 A JP 59189141 A	06-11-84 29-07-86 04-07-87 26-10-84
WO 9502966 A	02-02-95	AU 7355294 A CA 2168212 A EP 0716571 A	20-02-95 02-02-95 19-06-96
EP 537554 A	21-04-93	AU 647968 B AU 2539892 A CN 1078481 A JP 7268129 A US 5415804 A	31-03-94 01-04-93 17-11-93 17-10-95 16-05-95
US 4659388 A	21-04-87	JP 60260517 A	23-12-85



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/01290

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08L1/02 A23L1/00 A61K7/00 C11D3/00 C04B24/00  
//(C08L1/02,1:28)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 198 094 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES CO. LTD) 22 October 1986  see page 4, line 24 - page 5, line 22 see page 8, line 3 - line 12; example 2 ---	1-5, 11-13, 21,24,25
P,Y	EP 0 726 356 A (GENERALE SUCRIERE) 14 August 1996 cited in the application see abstract see claims ---	1-5, 11-13, 21,24,25
A	EP 0 102 829 A (WEIBEL M. K.) 14 March 1984 see page 7, line 20 - line 26 see page 18, line 22 - line 30 see page 21, line 1 - line 5 --- -/-	1,2,4, 12,21,22



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 November 1997

Date of mailing of the international search report

25. 11. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mazet, J-F

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 120 471 A (DEUTSCHE ITT INDUSTRIES GMBH) 3 octobre 1984 voir page 1, ligne 29 - page 2, ligne 6 voir page 5, ligne 3 voir page 17, ligne 25 - page 18, ligne 30; exemple 8; tableau VII ---	1,3,12, 21,24-26
A	WO 95 02966 A (FMC CORPORATION) 2 février 1995 cité dans la demande voir page 2, ligne 18 - ligne 28 voir page 11, ligne 30 - page 14, ligne 9; exemples 5,6 ---	1,3,12, 13,21, 24,26
A	EP 0 537 554 A (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI) 21 avril 1993 voir page 2, ligne 1 - ligne 9 voir page 4, ligne 49 - page 5, ligne 8 voir page 9; exemples 3,4 voir page 10; exemple 8 voir page 11, ligne 14 - ligne 31 voir page 7, ligne 3 - ligne 8 ---	1,3,21, 24-26
A	US 4 659 388 A (INNAMI ET AL.) 21 avril 1987 voir colonne 1, ligne 23 - ligne 40 voir colonne 1, ligne 59 - colonne 2, ligne 2 -----	1,3,21, 24,26

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 97/01290

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 198094 A	22-10-86	JP 1769848 C	30-06-93
		JP 4060449 B	28-09-92
		JP 61103818 A	22-05-86
		DE 3584160 A	24-10-91
		WO 8602547 A	09-05-86
EP 726356 A	14-08-96	FR 2730251 A	09-08-96
		FR 2730252 A	09-08-96
		WO 9624720 A	15-08-96
EP 102829 A	14-03-84	US 4831127 A	16-05-89
		AU 561116 B	30-04-87
		AU 1850583 A	08-03-84
		BR 8304803 A	10-04-84
		CA 1228558 A	27-10-87
		DE 3374703 A	07-01-88
		DK 401583 A, B,	04-03-84
		JP 1914212 C	23-03-95
		JP 6039482 B	25-05-94
		JP 59080402 A	09-05-84
		US 4923981 A	08-05-90
		US 5008254 A	16-04-91
		US 4629575 A	16-12-86
EP 120471 A	03-10-84	US 4481076 A	06-11-84
		CA 1208631 A	29-07-86
		IN 160347 A	04-07-87
		JP 59189141 A	26-10-84
WO 9502966 A	02-02-95	AU 7355294 A	20-02-95
		CA 2168212 A	02-02-95
		EP 0716571 A	19-06-96
EP 537554 A	21-04-93	AU 647968 B	31-03-94
		AU 2539892 A	01-04-93
		CN 1078481 A	17-11-93
		JP 7268129 A	17-10-95
		US 5415804 A	16-05-95
US 4659388 A	21-04-87	JP 60260517 A	23-12-85